

(19)日本国特許庁 (JP)

公開特許公報 (A)

補正あり

特許出願公開番号

特開平6-48016

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵

B 41 M 5/00

識別記号 庁内整理番号

B 9221-2H

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平5-160095
(62)分割の表示 特願昭63-141789の分割
(22)出願日 昭和63年(1988)6月10日

(31)優先権主張番号 特願昭62-167808
(32)優先日 昭62(1987)7月7日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 篠田 勝俊
神奈川県横浜市磯子区氷取沢181-12
(72)発明者 長谷川 隆文
神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】記録媒体

(57)【要約】

【目的】高いインク吸収性を有し、かつ、色素の定着が良好で、色濃度の高い記録物が可能な、インクジェットプリンター用の記録媒体を得る。

【構成】基材上に、平均粒子直径2~5.0 μm、平均細孔直径8~50 nm、細孔容積0.8~2.5 c.c./g の多孔性シリカ粒子およびアルミニナゾルの混合物をバインダーとともに塗布してなる多孔質層を形成した記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、多孔性シリカ粒子およびアルミナまたはアルミナ水和物の混合物をバインダーとともに塗布してなる多孔質層を形成した記録媒体。

【請求項2】アルミナまたはアルミナ水和物は、アルミナゾルをゲル化して得られるものである請求項1の記録媒体。

【請求項3】アルミナまたはアルミナ水和物は、擬ベーマイトである請求項1または請求項2の記録媒体。

【請求項4】基材は、紙である請求項1～3のいずれか1の記録媒体。

【請求項5】多孔性シリカ粒子は、平均粒子直径 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径 $80 \sim 500 \text{\AA}$ 、細孔容積 $0.8 \sim 2.5 \text{cc/g}$ である請求項1～4のいずれか1の記録媒体。

【請求項6】インクジェットプリンター用である請求項1～5のいずれか1の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録媒体、特に鮮明な色彩を現出し得るインクジェットプリンター用の記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式はフルカラー化や高速化が容易なことからコンピューター、ビデオ等のハードコピー、カラー複写機等の分野で急速に普及しつつある。

【0003】これらの分野で必要とされる要件としては、(1)解像度が高いこと、(2)色再現性がよいこと(色階調が十分確保されること)、(3)高速印字が可能のこと、(4)保存性がよいこと等が挙げられる。

【0004】これらを達成するためにハード(プリンター)、ソフト(被記録材)の両面から改良が加えられましたが、被記録材の性能がプリンターのそれに遅れをとっている。被記録材が満たすべき要件としては、(1)個々のインクドットの色濃度が高いこと、(2)インクを速やかに吸収すること、(3)インクドットが適度に拡がること、(4)実用上十分な強度を有すること等が挙げられる。

【0005】従来、このような被記録材としては紙の表面に多孔質のシリカ粒子をポリビニルアルコール等のバインダーとともに塗布し、これにインクを吸収せしめて発色させようになったものが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような被記録材にあっては、インクの吸収が速やかなものの程インクが表面から深部へ滲透して色濃度が低くなり、さらにインクドットが小さくなるため印刷物全体の色濃度が低くなる欠点を有していた。また、こうした欠点を改善するためにインクの吸収帯を多層構造にする試みもなされ

ているが、その効果は不十分である。本発明は、被記録材が要する前記4点を満足し、特にインクの吸収速度が早く、色濃度が十分であり、鮮明な画像を得る手段を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上に、多孔性シリカ粒子およびアルミナまたはアルミナ水和物の混合物をバインダーとともに塗布してなる多孔質層を形成した記録媒体を提供する。

10 【0008】本発明において、アルミナまたはアルミナ水和物は、色素吸着能が $20 \sim 100 \text{mg/g}$ を有することが好ましい。色素吸着能が前記下限に満たない場合には十分な発色と解像度が得られず、逆に前記上限を超える場合には、もはやそれ以上の効果を期待し得ず、単にコスト高となるのでいずれも好ましくない。

【0009】ここで色素吸着能は、物質が単位質量あたりに吸着できる色素の重量であり、次のように定義する。常温下 100cc の水中に、平均粒子直径 $15 \mu\text{m}$ の被測定物の粉体 1g を投入し、攪拌下にこれに色素

20 (Food Black 2)を2重量%含む水溶液を $1 \text{cc}/\text{分}$ の割合で滴下する。最初は粉体に色素が吸着されるので液体部分は着色しないが、滴下された色素の量が粉体の色素吸着量を超えると、液が着色する。液が着色し始める時までに滴下された色素量をもって、その粉体中に吸着された色素量として、色素吸着量(mg/g)を求める。

【0010】アルミナまたはアルミナ水和物としては、半径 $3.0 \sim 10.0 \text{\AA}$ を有する細孔容積の和が $0.2 \sim 1.5 \text{cc/g}$ を有する多孔質のアルミニウム酸化物やその含水物が挙げられる。細孔物性の測定手段としては、アルミナまたはアルミナ水和物の乾燥固体分が有する細孔の分布を、窒素吸着法(定流量法)により、例えばオミクロンテクノロジー社製オムニソープ100を使用して測定することができる。そして、半径 $3.0 \sim 10.0 \text{\AA}$ を有する細孔容積の和が、 $0.2 \sim 1.5 \text{cc/g}$ である場合はさらに好ましい。

【0011】アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶質または非晶質のいずれでもよく、その形態としては不定形粒子、球状粒子等適宜な形態を用いることができる。

40 アルミナゾルを用い、これを乾燥することによって得られるゲル状物は、特に好適である。

【0012】このような具体例として擬ベーマイトが挙げられ、これは本発明に用いられる物質として最適である。特に、ゾルを乾燥して得られる擬ベーマイトゾルが好ましい。

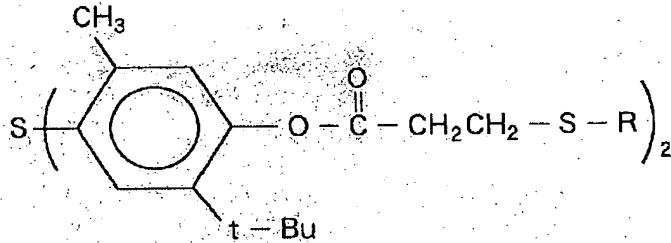
【0013】多孔性シリカ粒子としては、平均粒子直径が $2 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、平均細孔直径 $80 \sim 500 \text{\AA}$ 、細孔容積 $0.8 \sim 2.5 \text{cc/g}$ 程度のものが好ましい。多孔性シリカ粒子は、20重量%以下のポリア、マグネシア、ジルコニア、チタニア等を含有するものであっても

よい。

【0014】本発明の記録媒体の記録するには、多孔性シリカ粒子およびアルミナまたはアルミニウム水和物の混合物を調製して、紙等の基材表面に塗布する方法を採用するのが好ましい。かかるバインダーとしては、主としてポリビニルアルコールが好ましく用いられるが、この他カチオン変成、アニオン変成、シラノール変成等の各種変成ポリビニルアルコール、デンプン誘導体およびその変成体、セルロース誘導体、スチレン-マレイン酸共重合体等を適宜単独あるいは混合して使用することができる。塗布手段としては、例えばエアナイフコーティング、フレードコーティング、バーコーティング、ロッドコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、サイズプレス等各種の方法を採用し得る。

【0015】アルミナまたはアルミニウム水和物の使用量は、多孔性シリカ粒子に対して5～50重量%程度を採用するのが適當である。使用量が前記下限に満たない場合には、本発明の目的を十分達成し得ず、逆に前記上限を超える場合にはインクの吸収速度が遅くなり、紙等の基材が吸湿して変形するおそれがあるのでいずれも好ましくない。

【0016】本発明の記録媒体に記録するためのインク



R : 炭素数12～14のアルキル基

【0021】このような酸化防止剤は、特にC. I. Food Black 2と呼ばれるアゾ系黒色インクに対する茶変色を効果的に防止し得る。酸化防止剤の使用量は、多孔質層に対し、5～50重量%、好ましくは15～30重量%が採用される。

【0022】

【実施例】以下の実施例および比較例の諸物性は次のように測定した。

【0023】色濃度：キヤノン社製カラービデオプリンターRP601を用い、イエロー、マゼンタ、シアンのベタ印字を行い、サクラ社製PDA-45反射濃度計を用いて測定した。

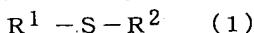
【0024】解像度：シャープ社製カラーイメージプリンターIO-720を用い、1色打ちから4色打ちまでのパターンを印字し、その中の白ぬき部分の抜け具合に応じ、0～8(0.5間隔)の17段階評価で見た。

【0025】吸インク速度：IO-720を用いて4色打ちを行い、印字後表面から光沢が消えるまでの時間を

としては、例えば直接染料、酸性染料、食品用色素等が好適に用いられる。

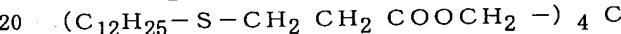
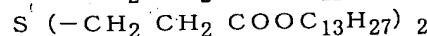
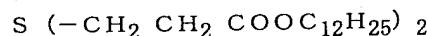
【0017】アゾ基を有する黒色染料を含むインクを用いて印刷を行うと、短期間のうちに黒色が茶色に変色する現象が生じる。この場合には、特定のチオエーテル系の酸化防止剤を予め記録媒体中に存在せしめておくことにより変色が防止できる。

【0018】この様なチオエーテル系の酸化防止剤としては、下記一般式(1)によって示されるチオエーテル構造を分子中に1個以上有するチオエーテル系化合物が用いられる。



(ただしR¹, R²はS原子の隣接原子がアルキル基またはフェニル基である原子団で、さらに置換基を有するものも含む)

【0019】このような化合物の具体例としては次のようないくつかの化合物が挙げられる。



【0020】

【化1】

測定した。

【0026】コート層強度：JIS K5400による鉛筆硬度に準ずる。ただし、荷重は1kgを300gに変更した。

【0027】耐水性：水道流水に10分間さらした後の画像のにじみの有無による。

【0028】実施例1

40 平均粒子直径1.5μm、平均細孔直径150Å、細孔容積1.6cc/gを有する球状シリカ粒子1重量部、および、色素吸着能80mg/gを有し、固形分濃度7重量%のアルミナゾル(触媒化成社製AS-3、擬ペーマイト)25重量部、および、ポリビニルアルコール(クラレ社製、PVA117)10%水溶液10重量部の混合物が調製された。調製された混合物は、上質紙上にバーコーティングによって25g/m²の割合で塗布された。そして125℃、1分間乾燥された。これを用いた印刷特性は表1の通りであった。

50 【0029】比較例1

Best Available Copy

平均粒子直径 $22\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔直径 150 \AA 、細孔容積 1.6 c.c./g の球状シリカ粒子、バインダーとしてポリビニルアルコール ($22\text{ }\mu\text{m}$ 球状シリカ粒子に対して 40 重量%) とを混合し、バーコーターにより上質紙

上に 25 g/m^2 の割合で塗布した。これを用いた印刷特性は表 1 の通りである。

【0030】

【表 1】

	色濃度	解像度	吸インク速度	コート層強度	耐水性
実施例 1	2.80	7.0	測定限界以下	3H	◎
比較例 1	2.60	4.0	0.5秒	2B	×

【0031】実施例 2

球状シリカ (平均粒子直径 $22\text{ }\mu\text{m}$ 、平均細孔直径 20 \AA 、細孔容積 1.6 c.c./g) 10 重量部、および、実施例 1 で用いたアルミニナゾル 280 重量部、および、水溶性バインダーとしてポリビニルアルコール (クラレ社製、PVA 117) 10% 水溶液 60 重量部とを混合して水性スラリーを調製した。得られた水性スラリーは、上質紙に塗布量が 20 g/m^2 となるように塗布し、乾燥して、記録媒体を得た。

【0032】次に、 $S(-CH_2-CH_2-COOCH_{25})_2$ (住友化学社製スミライザー TPL-R) をアセトンに溶解して 50 g/L の溶液が調製された。この溶液は、前記記録媒体の塗工面に 5 g/m^2 となるように塗布した。

【0033】このように処理された記録媒体は、処理されない記録媒体 (比較例 2 とする)とともに、キヤノン社製カラービデオプリンター RP-601 により、アゾ系黒色染料であるところの Food Black 2 を含む黒色インクがインクジェット法により印字され、そして印字特性、耐候性の評価が行われた。その結果、印字特性は実施例 2、比較例 2 ともに大きな差は認められず、いずれも良好な色濃度、解像度、およびインクの吸収速度が得られた。

【0034】耐候試験は次のように行われた。これら記録媒体を直射日光の当たらない風通しの良い室内に 1 ヶ月間放置し、色差計 (日本電色工業社製) を用いて黒ベ

タ印字部分の放置前後での色差 (ΔE) を測定した。結果を表 2 に示す。

【0035】実施例 3

実施例 2 に用いたスミライザー TPL-R に代えて $S(-CH_2-CH_2-COOCH_{13H27})_2$ (住友化学社製スミライザー TL) を用いた他は実施例 2 と同様に記録媒体を作製した。そして実施例 2 と同様に評価した結果を表 2 に示す。

【0036】

20 【表 2】

	ΔE
実施例 2	2.6
実施例 3	3.5
比較例 2	25.6

30 【0037】比較例 2 が目視でも明らかに茶色に変色しているのに対し、実施例 2、3 は目視による比較では変色はほとんど感じられなかった。

【0038】

【発明の効果】本発明の記録媒体は、高いインク吸収性を有し、かつ、色素の定着が良好で、色濃度の高い記録物が得られる。特に、インクジェットプリンター用の記録媒体として好適に使用することができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成8年(1996)10月8日

【公開番号】特開平6-48016

【公開日】平成6年(1994)2月22日

【年通号数】公開特許公報6-481

【出願番号】特願平5-160095

【国際特許分類第6版】

B41M 5/00

【F I】

B41M 5/00 B 8808-2H

【手続補正書】

【提出日】平成7年5月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、多孔性シリカ粒子およびアルミナまたはアルミナ水和物の混合物をバインダーとともに塗布してなる多孔質層を形成した記録媒体。

【請求項2】アルミナまたはアルミナ水和物は、アルミ

ナゾルをゲル化して得られるものである請求項1の記録媒体。

【請求項3】基材は、紙である請求項1または2の記録媒体。

【請求項4】多孔性シリカ粒子は、平均粒子直径2~50 μm、平均細孔直径80~500 Å、細孔容積0.8~2.5 c c / g である請求項1~3のいずれか1の記録媒体。

【請求項5】インクジェットプリンター用である請求項1~4のいずれか1の記録媒体。

20

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270